



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0077854
Application Number

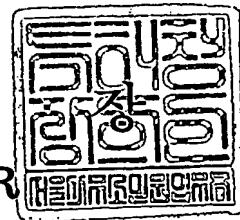
출원년월일 : 2003년 11월 05일
Date of Application
NOV 05, 2003

출원인 : 주식회사 엘지생명과학
Applicant(s) LG Life Sciences Ltd.

2004년 10월 19일

특허청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0011
【제출일자】	2003.11.05
【발명의 명칭】	살균성 마이크로에멀전
【발명의 영문명칭】	Fungicidal microemulsion
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지생명과학
【출원인코드】	1-2002-030835-0
【대리인】	
【성명】	최규팔
【대리인코드】	9-1998-000563-8
【포괄위임등록번호】	2002-065483-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강경구
【성명의 영문표기】	KANG, Kyung Goo
【주민등록번호】	680414-1951118
【우편번호】	305-380
【주소】	대전광역시 유성구 문지동 104-1 엘지생명과학 기술연구원
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김달수
【성명의 영문표기】	KIM,Dal Soo
【주민등록번호】	630614-1459912
【우편번호】	305-380
【주소】	대전광역시 유성구 문지동 104-1 엘지생명과학 기술연구원
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	전삼재
【성명의 영문표기】	CHUN, Sam Jae
【주민등록번호】	690720-1622119

【우편번호】	305-380	대전광역시 유성구 문지동 104-1 엘지생명과학 기술연구원
【주소】	KR	
【국적】		
【발명자】		
【성명의 국문표기】	이상후	
【성명의 영문표기】	LEE, Sang Who	
【주민등록번호】	600322-1010916	
【우편번호】	305-380	
【주소】	대전광역시 유성구 문지동 104-1 엘지생명과학 기술연구원	
【국적】	KR	
【발명자】		
【성명의 국문표기】	조군호	
【성명의 영문표기】	JOE, Goon Ho	
【주민등록번호】	570323-1405811	
【우편번호】	305-380	
【주소】	대전광역시 유성구 문지동 104-1 엘지생명과학 기술연구원	
【국적】	KR	
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 최규팔 (인)	
【수수료】		
【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	4 면	4,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	0 항	0 원
【합계】	33,000 원	
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통	

【요약서】

【요약】

본 발명은 농업용 살균제로 사용되고 있는 메타락실-엠(metalaxy1-M, 메틸 N-(메톡시아세틸)-N-(2,6-자일릴)-D-알라니네이트)을 유효성분으로 함유하고 있는 안정한 마이크로에멀전 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 마이크로에멀전 조성물은 고농도로 유효성분이 함유되는 경우에도 저장하는 중에 넓은 범위의 온도조건에서 상이 파괴되지 않고 안정하게 유지되는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명의 마이크로에멀전 조성물은 물에 희석하여 사용하는 경우에도 광범위한 희석농도 조건에서 안정한 마이크로에멀전을 형성한다.

【색인어】

메타락실-엠, 마이크로에멀전

【명세서】

【발명의 명칭】

살균성 마이크로에멀젼{Fungicidal microemulsion}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

> 본 발명은 메타락실-엠(metalaxy1-M, 메틸 N-(메톡시아세틸)-N-(2,6-자일릴)-D-알라니네이트)을 함유하는 안정한 마이크로에멀젼 조성물 및 상기 조성물을 사용하는 식물병을 방제하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유화제로서 폴리옥시알킬렌 트리스티릴페닐 에테르를 필수적으로 함유하고 추가적으로 알킬벤젠 설폰산의 칼슘염 및 디알킬 호박산의 나트륨염 중에서 선택된 하나 이상을 함유하며, 수불용성 용매가 아닌 적절한 수용성 용매를 함유하며, 물 또는 추가적으로 수용성색소를 함유하는 안정한 마이크로에멀젼 조성물 및 상기 조성물을 사용하여 식물병을 방제하는 방법에 관한 것이다.

> 최근 들어, 농약에 의한 인체독성 문제 및 환경오염 문제가 크게 대두되면서 농약 제제 개발의 전제조건으로서 인간과 환경에 대한 안전성 확보가 주요한 요건이 되고 있다. 따라서, 최근에는 입상화에 의해 분진발생 문제를 해결하거나 물과 같이 독성학적으로 안전한 용매를 사용한 제제를 개발함으로써 환경 및 인체에 대한 안전성을 증진시키자 하는 경향이 두드러지고 있다.

<> 특히, 아직까지도 많이 사용되고 있는 유제는 수불용성의 유기용매가 다량으로 사용되고 있어 환경 및 인체에 유해한 작용을 나타낼 수 있기 때문에 다른 제제로의 대체가 절실히 요구

구되고 있는 상황이다. 이러한 관점에서 기존의 유제와 같이 난분해성 용제를 다량으로 함유하는 대신에 물과 같이 무해하거나 안전성이 높은 용매를 포함하면서도 경제성이 있는 고농도의 제제를 개발하는 것은 독성적인 측면뿐만 아니라 농약을 생산하고 판매하는 회사의 입장에서도 사회적 책임을 다함으로써 장기적으로는 회사의 이미지 개선을 통한 경제적 이윤추구에 기여한다는 점에서 매우 중요한 이슈가 되어 있다.

- ▶ 유제를 비롯한 각종 액상제제에 사용되는 용매는 휘발성과 인화성 등의 물리화학적 특성뿐만 아니라 독성학적인 면이 반드시 고려되어 선택되어져야 한다. 농약 제제에 사용된 용매가 독성학적인 측면에서 안전한가의 여부는 해당 용매가 의약, 화장품, 식품 등과 같이 인간에게 사용되도록 허가된 것인가 하는 것에 의해 쉽게 평가할 수 있다. 이런 점에서 물이나 글리콜류와 같이 의약 및 화장품 등의 제제에 사용될 수 있는 용매를 이용하여 제조되는 농약 조성물은 수불용성 용제가 포함된 농약 조성물에 비해 독성학적인 면에서 장점을 가지고 있다.
- ▶ 농약용으로 사용할 수 있는 마이크로에멀전 제제와 관련된 특허는 다수가 출원되어 있는 데, 예를 들면, PCT 특허 WO 99/65300에는 피레쓰로이드 (pyrethroid)계열의 살충성분을 유효성분으로 하면서 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르를 함유하지 않는 수성베이스의 마이크로에멀전 조성물에 대해 기술되어 있다. 미합중국 특허 5,227,402에는 유화제로서 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르의 인산화물과 인산화되지 않는 다양한 유화제의 혼합사용에 의해 고온에서도 안정한 마이크로에멀전 조성물에 대해 기술되어 있다. 미합중국 특허 5,326,789에는 펜코나졸(penconazole)과 같은 트리아졸 계열의 살균제 유효성분을 함유하고 알킬 피롤리돈 계열의 용매와 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르와 도데실 황산나트륨과 같은 계면활성제 혼합물을 함유하는 마이크로에멀전 조성물에 대해 기술되어 있다. 미합중국 특허 6,369,001에는 수

용성 농약인 글리포세이트(glyphosate)와 퀴잘로趸-P-에틸(quizalofop-P-ethyl) 등과 같이 수용성 및 유용성 농약을 동시에 함유하는 마이크로에멀전 조성물에 대해 기술되어 있다.

본 발명에 사용된 살균성 유효성분인 메타락실-엠에 대한 조성물과 관련되어서는 몇 가지 특허가 출원되어 있다. 예를 들면, 메타락실-엠의 유제 조성물은 미합중국 특허 6,274,570에 기술되어 있으며, 조성물중에는 유화제로서 폴리옥시에틸렌 피마자유, 폴리옥시에틸렌 이소트리데실 에테르, 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르 등을 포함하고, 유기용매로서 감마-부틸락톤과 지방산 메틸에스테르 등의 수용성 및 비수용성 용매를 포함하며, 비교적 과량의 계면활성제와 유기용매가 사용되고 있다. 또한, 미합중국 특허 6,071,857에도 메타락실-엠의 유제 조성물이 기술되어 있으며, 조성물중에는 유화제로서 부탄올-에톡실레이트-프로폭실레이트 블록 공중합체와 폴리옥시에틸렌 이소트리데실 에테르의 혼합물이 포함되고, 유기용매로서 감마-부틸락톤과 지방산 메틸에스테르가 포함되어 있다.

> 그러나, 상기의 미합중국 특허 6,274,570 와 미합중국 특허 6,071,857에 기술된 농약 유효성분으로서 메타락실-엠을 포함하는 유제 조성물은 유효성분을 제외

하면 유화제와 용매로만 구성되어 있다. 상기의 유제 조성물에서는 비수용성 용매와 수용성 용매가 혼합되어 사용되고 있으며, 이들 용매 혼합물은 메타락실-엠을 포함한 조성물을 제조하는 과정에서 메타락실-엠을 용해시키고, 조성물을 사용하여 식물병을 방제하고자 할 때 필수적으로 요구되는 단계인 물에 희석하는 과정에서 메타락실-엠을 유화시키기 위해 사용된다. 따라서, 메타락실-엠을 포함한 유제조성물은 본원의 물과 수용성 용매를 포함하는 마이크로에 멀전 조성물에 비해 독성학적인 측면에서 불리하다는 것은 쉽게 예측될 수 있다. 메타락실-엠을 포함하는 액상의 조성물은 유제 이외에도 액제로도 제조가 가능하다. 그러나, 액제 조성을 의 경우는 마이크로에 멀전 조성물과는 달리 계면활성제의 도움 없이도 조성물에 포함된 용매에 메타락실-엠이 완전히 용해되어야 하므로 메타락실-엠을 용해시킬 수 있는 용제가 과량으로 사용되어 쳐야만 한다. 본 원의 마이크로에 멀전 조성물은 적절한 유화제의 도움 없이는 메타락실이 물에 섞이지 않고 상이 분리되거나 뿐옇게 유화되어 버리는 특성이 있다. 따라서, 본 발명의 메타락실-엠을 포함하는 마이크로에 멀전 조성물은 유제와 액제와는 달리 조성물 내부에서나 물에 희석하는 경우에 유화나 용해와는 다른 형태인 마이크로에 멀전을 특징적으로 형성하며, 유제와 액제에 비해 사용되는 용매의 양이 상대적으로 적은 경우에도 안정한 형태의 조성물을 형성할 수 있는 장점을 가지고 있다.

8> 본 발명자 등은 메타락실-엠의 액상 조성물을 검토하던 중에 물을 함유하지 않고 유기용매만을 사용한 유제 등의 조성물과는 달리 용매의 사용량을 줄이는 대신에 독성이 전혀 없는 물을 수용성 용제와 함께 사용할 수 있는 마이크로에 멀전 조성물의 제조 가능성을 확인하였으며, 다양한 온도 범위에서 저장되는 중에도 상이 파괴되지 않고 물에 희석시에도 장시간 희석 안정성이 유지되는 안정한 농축 마이크로에 멀전 조성물을 제조하였다. 메타락실-엠을 유효성 분으로 하는 안정한 마이크로에 멀전 조성물은 특정 유화제 혼합물과 특정의 수용성 용매를 사

용하는 경우에 가능하였음을 알 수 있었으며, 유효성분인 메타락실-엠에 적절한 유화제 혼합물 및 수용성 용매와 물 또는 추가적으로 수용성색소를 첨가하여 살균제 조성물을 제조한 후 조성물의 저장안정성과 물에 희석하는 경우의 희석안정성을 평가하였고, 그 결과를 바탕으로 본 발명을 완성하게 되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- > 본 발명은, 농업용 살균제로 사용되고 있는 메타락실-엠을 제제화함에 있어서 수용성 용매와 물을 사용함으로써 환경친화적이고 저독성인 마이크로에멀전 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- > 또한, 본 발명은 마이크로에멀전을 농약용 제제로 상품화하고자 할 때 최대의 걸림돌이 되고 있는 제제의 저장안정성, 희석안정성 문제가 해결된 메타락실-엠이 함유된 안정한 마이크로에멀전 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- > 또한, 본 발명은 경제적인 측면을 고려하여 메타락실-엠이 고농도로 함유된 마이크로에멀전을 제조하고자 하는 경우에도 유화제를 비교적 낮은 농도로 첨가하더라도 넓은 온도의 범위에서 저장안정성이 우수한 마이크로에멀전 조성물을 제공하며, 또한 물에 희석하는 경우에도 장시간 동안 원체가 석출되지 않고 안정한 마이크로에멀전을 형성하기 때문에 식물병 방제에 실제로 사용되는 경우에도 안정적이고 실용적인 마이크로에멀전 조성물을 제공하며, 이를 이용하여 식물병을 방제하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

- > 본 발명은 하기 화학식 (1)의 메타락실-엠(metaxylyl-M, 메틸 N-(메톡시아세틸)-N-(2,6-자일릴)-D-알라니네이트), 적절한 유화제 혼합물, 적절한 수용성 용매, 물, 또는 추가적으로 수용성 색소를 함유하는 식물병 방제용 마이크로에멀전 조성물에 관한 것이다.
- > [화학식 (1)]
- >
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{CH}_3\text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{---} \text{CH}_3
 \end{array}$$
- > 본 발명에 있어서, 메타락실-엠을 유효성분으로 하는 마이크로에멀전 조성물의 저장중의 제제의 물리화학적 안정성과 물에 희석하는 경우의 희석 안정성을 유지시키는 것은 제제 중에 적절한 수용성 용매와 적절한 유화제 혼합물을 사용함으로써 해결할 수 있다.
- > 본 발명에 사용할 수 있는 유화제로서는 폴리옥시알킬렌 트리스티릴페닐 에테르를 필수적으로 함유하고 추가적으로 알킬벤젠 설폰산의 칼슘염 및 디알킬 호박산의 나트륨염 중에서 선택된 하나 이상을 함유한다.
- > 본 발명에 사용할 수 있는 폴리옥시알킬렌 트리스티릴페닐 에테르는 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르이거나, 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 트리스티릴페닐 에테르의 형태를 사용할 수 있다. 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르의 경우 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수가 10 내지 40 몰, 바람직하게는 15 내지 30, 더욱 바람직하게는 17 내지 30 몰 범위의 것

이다. 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 트리스티릴페닐 에테르의 경우 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수가 15 내지 40 몰이면서 프로필렌옥사이드 평균 부가몰수가 1 내지 10 몰, 바람직하게는 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수가 15 내지 35 몰이면서 프로필렌옥사이드 평균 부가몰수가 1 내지 5 몰, 더욱 바람직하게는 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수가 20 내지 35 몰이면서 프로필렌옥사이드 평균 부가몰수가 1 내지 3 몰 범위의 것이다.

> 본 발명의 제제예에 사용한 폴리옥시알킬렌 트리스티릴페닐 에테르는 KONION TSP200 (그린소프트켐, 한국), KONION TSP290, KONION TSP1520R이었으며, 이들 제품은 페닐기에 대해 스티릴기가 평균적으로 2.5 내지 3 몰 수준으로 부가되어 있는 제품이다. KONION TSP200의 경우 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수는 약 18.5 몰 정도이고, KONION TSP290의 경우 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수는 약 27 몰 정도이다. KONION TSP1520R은 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드가 무작위로 부가된 폴리머로서 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수는 약 29 몰, 프로필렌옥사이드 평균 부가몰수는 약 3 몰 정도의 제품이다. 본 발명의 비교제제예에 사용된 KONION TSP100은 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수가 약 9.2 몰 정도의 제품이다.

.9> 본 발명에 사용할 수 있는 알킬벤젠 설폰산의 칼슘염은 알킬기의 탄소수가 9 내지 15개 내외의 직쇄형 또는 분지형의 것이 적당하며, 바람직하게는 알킬기가 도데실기인 도데실벤젠 설폰산의 칼슘염이 적당하다.

20> 본 발명의 제제예에 사용한 알킬벤젠 설폰산의 칼슘염은 BC2070M (Tayca corp., 일본)이었으며, 유효성분인 도데실벤젠 설폰산의 칼슘염이 70%이고 나머지는 이소부탄올이 함유된 제품이며, 유효성분의 알킬기는 측쇄의 구조를 가지고 있다.

21> 본 발명에 사용할 수 있는 디알킬 호박산의 나트륨염은 알킬기의 탄소수가 8 내지 9개 내외이며, 바람직하게는 디(2-에틸헥실) 호박산의 나트륨염이 적당하다.

본 발명의 제제예에 사용한 디알킬 호박산의 나트륨염은 EMPIMIN OP70(Huntsman, 영국) 이었으며, 유효성분인 디(2-에틸헥실) 호박산의 나트륨염은 70%이고 나머지는 프로필렌글리콜을 이 함유된 제품이다.

본 발명에 사용할 수 있는 수용성 용매에는 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등과 같은 글리콜 계열, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 노말프로판올, 테트라히드로페푸릴알코올(tetrahydrofurfuryl alcohol) 등과 같은 알코올 계열, *N*-메틸-2-피롤리돈, 감마-부틸 락톤 등과 같은 락톤 및 피롤리돈 계열, 프로필렌글리코올 계열, *N*-메틸-2-피롤리돈, 감마-부틸 락톤 등과 같은 락톤 및 피롤리돈 계열, 트리에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노부틸에테르 등과 같은 글리콜 에테르 계열, 트리에탄올아민 등과 같은 아미드 계열, *N,N*-디메틸포름아미드, *N,N*-디메틸아세트아미드 등과 같은 아미드 계열을 사용할 수 있다. 다만, 상기의 수용성 용매를 사용함으로써 본 발명의 목적인 마이크로에멀전 조성물의 저장안정성과 희석안정성을 확보할 수 있음에도 불구하고, 수용성 용매의 독성학적 측면을 고려한다면 프로필렌글리콜, 에탄올, 이소프로판올, 노말프로판올 등이 더욱 바람직하게 사용될 수 있고, 가장 바람직하게는 프로필렌글리콜이다. 수용성 용매의 상대적인 독성학적 비교는 미국환경보호청에서 제공하는 'List of other Pesticide Ingredients' 등의 자료를 참조하여 용이하여 평가할 수 있다.

14) 본 발명의 제제예 및 비교제제예에 사용한 용매 중에서 디에틸렌글리콜 모노부틸 에테르는 HY-BDG(한농화성, 한국), 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르는 HY-MFDG, 트리에틸렌글리콜은 HY-BTG, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르는 HY-MFG, 트리프로필렌글리콜은 HY-TPG, 디프로필렌글리콜은 HY-DPG을 이용하였고, 나머지 용매는 알드리치(미국) 및 와코(일본)로부터 구입하여 사용하였다.

본 발명에 사용할 수 있는 수용성 색소는 물에 용해될 수 있는 다양한 색상의 색소가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 독성학적 측면을 고려할 때 식용색소가 바람직하다. 본 발명에 있어서 수용성 색소를 사용한 이유는 본 발명의 마이크로에멀전 조성물을 물에 희석하였을 때 마이크로에멀전의 특성상 빛이 투과될 정도의 매우 작은 입자로 형성되어 있어 투명하게 보이기 때문에 희석된 상태를 육안으로 구별할 목적으로 사용하였다.

- > 본 발명의 제제예에 사용한 수용성 색소는 (주)보락에서 구입한 식용색소 (혼합초록색)를 이용하였다.
- > 본 발명의 메타락실-엠을 유효성분으로 함유하면서 저장중의 조성물의 물리적 안정성과 물에 희석시의 희석액의 안정성이 우수한 마이크로에멀전 조성물은 메타락실의 경우 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 20 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60 중량%, 유화제의 경우 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 중량%, 수용성 용매의 경우 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 중량%, 수용성 색소의 경우 0 내지 0.2 중량%, 물의 경우 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%를 함유한다. 메타락실-엠의 사용량이 10 중량% 미만인 경우에는 식물병에 대한 경제적 방제를 위해 사용되는 경우 희석배수를 맞추기가 곤란하며, 70 중량%를 초과하는 경우는 제제의 점도가 높아지고 저장중의 물리화학적 안정성을 유지하기가 곤란하다.
- > 본 발명의 다른 목적은 본 발명에 따른 조성물을 이용하여 식물병을 방제하는 것이다. 본 발명의 조성물을 이용하여 식물병을 방제하기 위해서는 조성물을 물을 이용하여 균일하게 희석한 후 바람직하게는 적절한 살포장치를 이용하여 식물 또는 식물 병원균의 서식지에 살포되어진다. 본 발명의 조성물이 물에 희석된 후에는 상온에서 방치하는 경우 적어도 1 내지 12 시간까지는 마이크로에멀전 상태가 균일하고 안정하게 유지됨으로써 살포가 용이하게 행하여

진다. 본 발명의 마이크로에멀전 조성물을 물에 희석하는 경우 조성물의 농도는 유효성분인 메타락실-엠이 생물학적으로 유효한 범위가 될 수 있도록 0.02 내지 5%, 바람직하게는 0.1 내지 2% 내외로 조절될 수 있다.

> 본 발명에 의한 살균성 마이크로에멀전 조성물은 하기와 같은 작물의 병원균이 일으키는 병의 방제에 효과적이나 이에 제한되지는 않는다: 거베라 역병[병원균: 파이토프토라 크립토지아(*Phytophthora cryptogea*)], 감자 역병[병원균: 파이토프토라 인페스탄스(*Phytophthora infestans*)], 고추 역병[병원균: 파이토프토라 캡시시(*Phytophthora capsici*)], 토마토 역병[병원균: 파이토프토라 인페스탄스(*Phytophthora infestans*)], 담배 역병[병원균: 파이토프토라 니코니코티아네(*Phytophthora nicotianae* var *nicotianae*)], 참깨 역병[병원균: 파이토프토라 니코티아네(*Phytophthora nicotianae* var *parasitica*)], 사과 역병[병원균: 파이토프토라 칵토럼(*Phytophthora cactorum*)], 참외 노균병[병원균: 슈도페로노스포라 큐벤시스(*Pseudoperonospora cubensis*)], 멜론 노균병[병원균: 슈도페로노스포라 큐벤시스(*Pseudoperonospora cubensis*)], 배추 노균병[오이 노균병[병원균: 슈도페로노스포라 큐벤시스(*Pseudoperonospora cubensis*)], 배추 노균병[병원균: 페로노스포라 파라지티카(*Peronospora parasitica*)], 장미 노균병[병원균: 페로노스포라 스파르사(*Peronospora sparsa*)], 포도 노균병[병원균: 플라스모파라 비티콜라(*Plasmopara viticola*)], 호프 노균병[병원균: 슈도페로노스포라 휴물리 (*Pseudoperonospora humuli*)].

30> 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 시험예에 의해 구체적으로 설명한다. 그러나, 이들 실시예 및 시험예는 본 발명에 대한 이해를 돋기 위한 것일 뿐 이들에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

> 실시예> 제제예

> 본 발명에 의한 메타락실-엠을 함유하는 마이크로에멀전 조성물의 제제예는 표 1, 2에

나타나 있다.

> 본 발명의 마이크로에멀전 조성물을 제조함에 있어서는 마이크로에멀전의 특성상 원제와 부자재를 순서에 상관없이 첨가하여 적절한 혼합기를 이용하여 교반함으로써 간단히 제조되어 진다. 다만, 제조시간을 단축하기 위해서는 메타락실-엠과 수용성 용매를 혼합한 후 유화제, 물, 수용성 색소의 순서대로 교반하면서 첨가하여 제조될 수 있다. 하기의 제제예의 성분을 함유하는 마이크로에멀전 조성물에서 %는 중량%를 의미한다.

35> [표 1]

	제제예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
메타락실-엠	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	60%
BC2070M	3%	3%	3%	3%	3%	3%	6%	3%	4%	-	3%
EMPIMIN OP70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7%
KONION TSP200	7%	7%	7%	7%	7%	7%	14%	-	-	-	-
KONION TSP290	-	-	-	-	-	-	-	7%	-	-	-
KONION TSP1520R	-	-	-	-	-	-	-	-	6%	14%	-
프로필렌글리콜	10%	-	-	-	-	20%	10%	10%	10%	20%	10%
N-메틸-2-파롤리돈	-	10%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
에탄올	-	-	10%	-	-	-	-	-	-	-	-
이소-프로판올	-	-	-	10%	-	-	-	-	-	-	-
N,N-디메틸 포름아미드	-	-	-	-	10%	-	-	-	-	-	-
작용색소 (혼합초록색)	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%
종류수	여분										
합계	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

[표 2]

	제제예										
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
메타락실-엠	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
BC2070M	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%
KONION TSP200	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%
데트라히드로 페푸릴알코올	20%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
노말-프로판올	-	20%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
에틸렌글리콜	-	-	20%	-	-	-	-	-	-	-	-
HY-DPG	-	-	-	20%	-	-	-	-	-	-	-
HY-TPG	-	-	-	-	20%	-	-	-	-	-	-
HY-MFG	-	-	-	-	-	20%	-	-	-	-	-
HY-BTG	-	-	-	-	-	-	20%	-	-	-	-
HY-BDG	-	-	-	-	-	-	-	20%	-	-	-
HY-MFDG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20%	-
감마-부틸락톤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20%
트리에탄올아민	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
식용색소 (혼합초록색)	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%
증류수	여분										
합계	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

3> 비교 제제예

0> 본 발명의 메타락실-엠을 함유하는 비교 제제예는 표 3에 나타나 있다. 본 발명의 비교 제제예는 제제예에서와 동일한 방법에 의해 제조되어 진다.

4> [표 3]

	비교제제예				
	1	2	3	4	5
메타락실-엠	50%	50%	50%	50%	50%
BC2070M	3%	3%	3%	-	3%
KONION TSP200	7%	7%	7%	10%	-
KONION TSP100	-	-	-	-	7%
프로필렌글리콜	-	-	-	10%	10%
감마-부틸락톤	-	-	10%	-	-
올레인산 메틸 에스테르	10%	20%	10%	-	-
증류수	여분	여분	여분	여분	여분
합계	100%	100%	100%	100%	100%

> 시험예 1 : 조성물의 저장안정성 평가

> 메타락실-엠을 함유하는 마이크로에멀전 조성물의 저장안정성은 넓은 범위의 온도 조건 하에서 시료를 보관하는 중에 조성물의 마이크로에멀전 상태가 파괴되는지 여부를 관찰함으로써 평가되어지며, 상이 파괴되어 두충으로 분리되거나 유백색으로 유탁되는 경우에 저장안정성은 미흡한 것으로 평가되어 진다.

5> 저장안정성 평가시험을 위해 제제예 및 비교 제제예의 시료를 50ml 유리병에 약 40ml 정도로 채우고 뚜껑을 막은 후 -10°C, 0°C, 25°C, 40°C, 54°C(각각 ±2°C)에 2주 동안 각각 보관한 후 곧바로 제제의 외관의 상태를 관찰하였다.

6> 시험결과는 표 4, 5, 6에 나타나 있다. 제제예의 시료는 -10°C와 54°C 사이에서 마이크로에멀전이 파괴되지 않고 투명한 상태로 유지됨을 알 수 있었다. 그러나, 비교 제제예의 시료는 -10°C와 54°C 사이의 온도에서 저장하는 중에 마이크로에멀전이 파괴되어 상분리가 일어났다.

47> [표 4]

	제제예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
-10 °C	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
0 °C	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
25 °C	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
40 °C	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
54 °C	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명

> [표 5]

	제제예											
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
-10 °C	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
0 °C	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
25 °C	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
40 °C	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
54 °C	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명

> [표 6]

	비교 제제예				
	1	2	3	4	5
-10 °C	상분리	상분리	상분리	투명	상분리
0 °C	투명	상분리	상분리	투명	상분리
25 °C	투명	투명	상분리	투명	상분리
40 °C	상분리	상분리	상분리	상분리	상분리
54 °C	상분리	상분리	상분리	상분리	상분리

>> 시험 예 2 : 조성물의 희석안정성 평가

54> 메타락실-엠을 함유하는 마이크로에멀전 조성물의 희석안정성은 본 발명의 제제예의 시

료를 물에 일정한 농도로 희석하였을 때 일정한 기간동안 마이크로에멀전 상태를 유지하면서 상분리, 원제석출, 침전물 형성 또는 크림형성 여부를 관찰함으로써 평가되어 지며, 상이 파괴

되어 분리되거나 침전물이나 크림이 형성되는 경우 희석안정성이 미흡한 것으로 평가되어 진다.

본 발명의 실시예의 조성물을 물에 희석한 후 희석안정성을 평가하기 위한 물의 온도조건은 실제 살포시의 물의 온도 변화조건을 고려하여 10°C와 25°C의 두 가지로 하였으며, 물은 경도를 조절하고자 CIPAC 표준수 D (CIPAC Standard water D)를 제조하여 사용하였다. 희석농도는 살포시의 다양한 변화요인을 고려하여, 0.1% (vol/vol), 0.4% (vol/vol), 1% (vol/vol)의 세 가지로 조제하여 가볍게 흔들어 조성물이 물과 잘 혼합하게 한 후 24시간 후의 희석액의 외관을 육안으로 관찰하였다.

> 시험결과는 표 7, 8에 나타나 있다. 제제예를 사용한 모든 처리구에서는 24시간 방치 후에도 희석액은 마이크로에멀전 상태로 유지되었고 어떠한 상의 파괴도 관찰됨이 없이 특명한 상태로 유지되었다. 비교 실시예의 조성물은 저장안정성 평가결과 상분리가 심하여 희석안정성 평가는 실시하지 않았다.

온도	희석농도	제제예										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
10 °C	0.1%	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
	0.4%	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
	1%	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
25 °C	0.1%	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
	0.4%	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
	1%	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명

[표 8]

온도	희석농도	제제예										
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
10 °C	0.1%	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
	0.4%	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
	1%	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
25 °C	0.1%	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
	0.4%	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
	1%	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명

【발명의 효과】

1) 일반적으로, 농약을 유효성분을 함유하는 마이크로에멀전 조성물은 입자의 크기가 작아 생물학적 활성측면에서 유리할 수 있으며, 물을 사용한 조성물이기 때문에 수불용성 유기용매를 다향으로 함유한 제제에 비해 독성학적 측면에서도 안전성이 높고, 제제의 생산공정이 단순하다는 장점이 있다.

2) 그러나, 이와 같은 장점에도 불구하고 농약을 유효성분으로 함유하는 마이크로에멀전 조성물은 저장 중에 온도변화에 따라 상이 파괴되거나 분리되는 현상이 자주 발생되며, 물에 희석하는 경우에도 마이크로에멀전이 파괴되어 상이 분리되거나 원체가 석출되는 등의 문제가 흔하게 발생된다. 또한, 고농도의 제제가 용이하지 않은 경우가 대부분이며, 제제의 물리화학적

안정성을 유지시키기 위해 유제 등의 제제에 비해 유화제가 일반적으로 많이 사용되므로 유제와 같은 기존제제에 비해 생산비용이 많이 소요된다는 단점을 가지고 있다.

본 발명의 메타락실-엠이 함유된 마이크로에멀전 조성물은 고농도로 제조되는 경우에도 넓은 범위의 온도 조건하에서도 제제의 저장안정성이 우수하며, 물에 희석하여 사용하는 경우에도 넓은 범위의 물의 온도 조건하에서 안정한 마이크로에멀전을 형성하게 된다. 또한, 본 발명에 따른 메타락실-엠의 신규한 마이크로에멀전 조성물에서는 프로필렌글리콜과 같이 의약 및 화장품 제제에 이용되는 저독성의 수용성 용매가 사용될 수 있으며, 이 경우에는 제제중의 부자재에 의한 독성발현 문제가 기존의 유제에 비해 적을 것으로 예상되어 진다.

> 따라서, 본 발명의 메타락실-엠이 함유된 마이크로에멀전 조성물은 생산비용을 고려한 경제성의 관점과 사용된 부자재의 독성학적 측면을 고려한 제제의 안정성의 관점에서 볼 때, 식물병 방제 목적으로 효과적으로 제품화되어 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

유효성분으로 메타락실-엠; 폴리옥시알킬렌 트리스티릴페닐 에테르를 필수적으로 함유하고 추가적으로 알킬벤젠 설폰산의 칼슘염 및 디알킬 호박산의 나트륨염 중에서 선택된 하나 이상을 함유하는 유화제; 저가 알코올, 글리콜, 글리콜 에테르, 락톤, 피롤리돈, 아민, 아미드 중에서 선택된 하나 이상을 함유하는 수용성 용매; 및 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 마이크로에멀전 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 폴리옥시알킬렌 트리스티릴페닐 에테르는 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르이거나, 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 트리스티릴페닐 에테르이며, 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르의 경우 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수가 10 내지 40 몰이고, 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 트리스티릴페닐 에테르의 경우 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수가 15 내지 40 몰이면서 프로필렌옥사이드 평균 부가몰수가 1 내지 10 몰 사이인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르의 경우 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수가 15 내지 30 몰이고, 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 트리스티릴페닐 에테르의 경우 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수가 15 내지 35 몰이면서 프로필렌옥사이드 평균 부가몰수가 1 내지 5 몰 사이인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 4】

제3항에 있어서, 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르의 경우 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수가 17 내지 30 몰이고, 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 트리스티릴페닐 에테르의 경우 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수가 20 내지 35 몰, 프로필렌옥사이드 평균 부가몰수가 1 내지 3 몰 사이인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 알킬벤젠 설폰산의 칼슘염이 도데실벤젠 설폰산의 칼슘염인 것을 특징

으로 하는 조성물.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 디알킬 호박산의 나트륨염이 디(2-에틸헥실) 호박산의 나트륨염인 것을 으로 하는 조성물.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 유화제가 폴리옥시알킬렌 트리스티릴페닐 에테르와 도데실벤젠 셀론산
의 칼슘염의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 8】

제 1항에 있어서, 유화제가 폴리옥시알킬렌 트리스티릴페닐 에테르와 디(2-에틸헥실) 호박산의 나트륨염의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 9】

제 1항에 있어서, 수용성 용매가 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 노말프로판올, 테트라하드로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 노말프로판올, 테트라하드

로페푸릴 알코올, *N*-메틸-2-피롤리돈, 감마-부틸 락톤, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 트리에탄올 아민, *N,N*-디메틸포름아미드, *N,N*-디메틸아세트아미드 중에서 하나 이상의 것을 선택한 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 10】

제 9항에 있어서, 수용성 용매가 프로필렌글리콜, 에탄올, 이소프로판올, 노말프로판을 중에서 하나 이상의 것을 선택한 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 11】

제 10항에 있어서, 수용성 용매가 프로필렌글리콜인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 12】

제 1항에 있어서, 메타락실-엠의 함유량이 10 내지 70 중량%인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 13】

제 12항에 있어서, 메타락실-엠의 함유량이 20 내지 60 중량%인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 14】

제 13항에 있어서, 메타락실-엠의 함유량이 40 내지 60 중량%인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 15】

제1항에 있어서, 수용성 용매의 함유량이 5 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 16】

제15항에 있어서, 수용성 용매의 함유량이 10 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 17】

제16항에 있어서, 수용성 용매의 함유량이 10 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 18】

제1항에 있어서, 유화제의 함유량이 5 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 19】

제18항에 있어서, 유화제의 함유량이 10 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 20】

제19항에 있어서, 유화제의 함유량이 10 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 21】

제1항에 있어서, 물의 함유량이 5 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 22】

제21항에 있어서, 물의 함유량이 20 내지 40 중량%인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 23】

제1항에 있어서, 추가적으로 수용성 색소를 0 내지 0.2 중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 24】

제1항의 조성물을 물에 희석하였을 때 생성되는 마이크로에멀전 조성물.

【청구항 25】

제1항의 살균제 조성물을 생물학적으로 유효한 수준으로 물에 희석하여 식물 또는 식물 병원균의 서식지에 적용시키는 것을 특징으로 하는 식물병 방제방법.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/002838

International filing date: 04 November 2004 (04.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2003-0077854
Filing date: 05 November 2003 (05.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 30 November 2004 (30.11.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse